

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. April 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/028470 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: A22C 13/00 (74) Anwälte: PLATE, Jürgen usw.; Patentanwaltskanzlei Zounek, Industriepark Kalle-Albert, Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/10445
- (22) Internationales Anmeldedatum:
18. September 2002 (18.09.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 47 155.6 25. September 2001 (25.09.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): KALLE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Rheingastrasse 190-196, 65203 Wiesbaden (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KÖNIG, Martina [DE/DE]; Winzerstrasse 3, 65207 Wiesbaden (DE). FERON, Bernhard [DE/DE]; Hermgartenstrasse 3, 65185 Wiesbaden (DE). DELIUS, Ulrich [DE/DE]; Geisenheimer Strasse 88, 60529 Frankfurt (DE). NAIEF, Monif [DE/DE]; Am Rosengärtchen 20, 65366 Geisenheim (DE). ZIEMES, Hans-Gerd [DE/DE]; Sanddornweg 32, 47804 Krefeld (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TUBULAR FOOD ENVELOPE CONTAINING STARCH AND HAVING A TRANSFERABLE COATING, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: STÄRKEHALTIGE, SCHLAUCHFÖRMIGE NAHRUNGSMITTELHÜLLE MIT ÜBERTRAGBARER BESCHICHTUNG SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to a single-layer or multi-layer, seamless, tubular food envelope. Said envelope, or at least the inner layer of said envelope, contains a mixture of a) thermoplastic starch and/or a thermoplastic starch derivative, and b) at least one other polymer. The envelope carries at least one transferable colouring, aromatic and/or flavouring substance, for example liquid smoke, ground pepper or the like, on its inner side. Solid colouring, aromatic, or flavouring substances are preferably mixed with binding agents. The envelope is produced by coating the outer layer thereof, and the envelope is then turned.

(57) Zusammenfassung: Offenbart ist eine ein- oder mehrschichtige, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, wobei die Hülle oder mindestens die innenliegende Schicht der Hülle ein Gemisch aus a) thermoplastischer Stärke und/oder einem thermoplastischen Stärkederivat und b) mindestens einem weiteren Polymer enthält. Die Hülle trägt auf der Innenseite mindestens einen übertragbaren Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoff, beispielsweise Flüssigrauch, gemahlene Pfeffer oder ähnliches. Feste Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoffe sind vorzugsweise mit Bindemittel vermischt. Die Herstellung der Hülle erfolgt durch Beschichten der Aussenseite und anschließendes Wenden der Hülle.

WO 03/028470 A1

Stärkehaltige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit übertragbarer Beschichtung sowie Verfahren zu deren Herstellung

5 Die Erfindung betrifft eine ein- oder mehrschichtige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, wobei die Hülle oder mindestens eine an der Oberfläche der Hülle liegende Schicht ein Gemisch aus a) thermoplastischer Stärke oder einem thermoplastischen Stärkederivat und b) mindestens einem anderen, natürlichen oder synthetischen Polymer umfaßt. Sie betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der Hülle.

10

Nahrungsmittelhüllen, speziell Wursthüllen, bestehen häufig aus Naturdarm oder aus Kollagen, das ebenfalls aus tierischen Quellen gewonnen wird. Nach dem Auftreten von Tierseuchen (BSE) bestehen jedoch Vorbehalte gegen Hüllen aus solchem Material, in manchen Ländern ist ihre Verwendung sogar schon
15 verboten. Verbreitet sind daneben Hüllen aus gegebenenfalls faserverstärkter regenerierter Cellulose oder aus synthetischen Polymeren. Die Herstellung von Hüllen aus regenerierter Cellulose erfolgt jedoch in aufwendigen und umweltbelastenden Verfahren. Hüllen aus synthetischen Polymeren wiederum sind allgemein wenig durchlässig für Sauerstoff und/oder Wasserdampf. Sie sind
20 in der Regel auch nicht durchlässig für Kalt- oder Heißbrauch. Hüllen aus anderem Material, beispielsweise aus eiweiß- oder acrylatbeschichtetem Gewebe, haben dagegen nur eine geringe Bedeutung.

Bekannt sind auch Hüllen, die mit thermoplastischer Stärke oder einem
25 thermoplastischen Stärkederivat hergestellt sind (EP-A 709 030). Die Stärke oder das Stärkederivat sind dabei in der Regel abgemischt mit einem durch Polykondensation oder Polyaddition erhältlichen Polymer (EP-A 1 054 599), insbesondere mit einem Polyesterurethan (DE-A 198 22 979).

30 Ebenfalls bekannt sind Nahrungsmittelhüllen, die eine Beschichtung aufweisen mit Inhaltsstoffen, die auf das Nahrungsmittel übertragbar sind. So sind in der

WO 98/31731 und in der EP-A 986 957 Folien offenbart, die auf der dem Nahrungsmittel zugewandten Seite eine Schicht aufweist mit einer Geschmacks- oder Aromakomponente und einem Polysaccharid oder Protein als Bindemittel. Das Trägerschicht der Folie besteht aus Polyolefin, Polyamid, Polyester, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC) oder Polystyrol.

In der JP-A 139401/2000 ist eine Folie beschrieben, mit der sich eine Nahrungsmittelfarbe auf Wurstbrät, Schinken oder ähnliche Lebensmittel übertragen läßt. Erreicht wird das mit einer Beschichtung, die neben dem Lebensmittelfarbstoff noch einen eßbaren Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit oder Propylenglykol enthält.

Gegenstand der DE-A 198 46 305 ist eine Barrierehülle aus einem Kunststoffmaterial, die auf der Innenseite eine Lage aus einem saugfähigen Material (Gewebe, Gewirke oder Gestricke) aufweist, das mit Farb- oder Aromastoffen getränkt ist. Beim Kochen oder Brühen werden die Farb- oder Aromastoffe auf das von der Hülle umschlossene Lebensmittel übertragen. Die Verbindung der Innenlage mit der benachbarten Lage der Hülle erfolgt allgemein durch einen Kleber. Die Barrierehülle selbst besteht beispielsweise aus Polyamid- und Polyethylenschichten. Schlauchförmige Hülle werden allgemein aus entsprechenden Flachfolien durch Heißsiegeln oder Kleben hergestellt. Im Bereich der Siegelnaht wird der Farb- oder Aromastoff oftmals ungleichmäßig übertragen. Auch zeigen gesiegelte oder geklebte Hüllen häufig einen ungleichmäßigen Schrumpf. Dann zeigt sich nach dem Brühen oder Kochen der Wurst in den Nahtbereichen ein unerwünschter Geleeabsatz zwischen Hülle und Wurstbrät.

Bereits beschrieben sind auch schlauchförmige Nahrungsmittelhüllen auf Cellulosebasis, die auf der dem Lebensmittelmittel zugewandten Seite Rauch und/oder Gewürzen tragen. Diese Hüllen haben eine hohe Durchlässigkeit für Wasserdampf und Sauerstoff. Ein in der Hülle befindliches Nahrungsmittel trocknet daher relativ schnell aus und ist nur kurze Zeit haltbar.

5 All die bekannten Hüllen mit einer Innenlage oder Innenbeschichtung, die einen übertragbaren Nahrungsmittelzusatzstoff enthält, zeigen jedoch allgemein den Nachteil, daß sich die Haftung der Schicht nicht in der gewünschten Weise einstellen läßt. Die Folge einer zu geringen Haftung ist, daß die Wurst zur Geleebildung neigt und daß die Beschichtung beim Konfektionieren (bei Schlauchfolien üblicherweise durch Raffen und/oder Wenden) Risse zeigt oder gar abplatzt. Die Hülle ist dann nicht mehr verwendbar. Bei einer zu starken Haftung wird Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff nicht in ausreichendem Maße auf das Lebensmittel übertragen.

10

Es bestand daher die Aufgabe, eine nahtlose, schlauchförmige Lebensmittelhülle zur Verfügung zu stellen, die gute Barriereigenschaften aufweist, insbesondere eine hohe Barriere für Sauerstoff und Wasserdampf, und mit der sich Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoffe gleichmäßig auf ein mit der Hülle in Kontakt befindliches Lebensmittel übertragen lassen. Die Hülle soll sich einfach und kostengünstig herstellen lassen, möglichst ohne Kleben oder Laminieren. Beim Kochen oder Brühen der Würste soll sich kein Geleeabsatz bilden.

15

Gelöst wurde die Aufgabe mit einer mehrschichtigen Hülle, deren Innenschicht thermoplastische Stärke oder ein thermoplastisches Stärkederivat enthält, abgemischt mit mindestens einem anderen thermoplastischen Polymer. Die Innenschicht haftet sehr gut an der benachbarten Schicht der Hülle, sie saugt die Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoffe intensiv auf und gibt sie später an das Nahrungsmittel ab. Die Hülle soll insbesondere für die Herstellung von Koch- und Brühwürsten wie auch von Rohwürsten, verwendbar sein.

20

25

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist demgemäß eine ein- oder mehrschichtige, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, wobei die Hülle oder mindestens die innenliegenden Schicht der Hülle ein Gemisch aus a) thermoplastischer Stärke und/oder einem thermoplastischem Stärkederivat und b) mindestens einem weiteren Polymer umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die

30

Hülle innen mindestens einen übertragbaren Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoff trägt.

- 5 Vorzugsweise ist die Hülle mehrschichtig. Die weitere(n) Schicht(en) sind allgemein sogenannte Barrierschichten, die für Gas und Wasserdampf weniger durchlässig sind als die Stärke oder Stärkederivate enthaltende Schicht. Sie verlangsamen das Austrocknen des Lebensmittels während der Lagerung und verhindern den Zutritt von Luftsauerstoff. Diese Aufgabe können Schichten auf Basis von Polyamid, Polyolefin, Polyester, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol oder von entsprechenden Copolymeren erfüllen.
- 10 Schichten auf Basis von Polyamid oder Polyolefin sind allgemein bevorzugt. Die Polyamidschichten können aliphatisches Polyamid, aliphatisches Copolyamid oder einer Mischung daraus enthalten. Beispiele dafür sind Polycaprolactam (PA 6), Polyhexamethylenadipamid (PA 66) und eine Copolyamid aus Caprolactam-,
- 15 Hexamethyldiamin- und Adipinsäure-Einheiten (PA 6/66). Zusätzlich können die Polyamidschichten teil- oder vollaromatische Polyamide enthalten, beispielsweise ein Copolyamid aus Hexamethyldiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure (PA 6I/6T). Der Anteil der (teil-)aromatischen Polyamide beträgt allgemein nicht mehr als 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
- 20 Polyamidschicht. Darüber hinaus können die Polyamidschichten auch noch andere Polymere enthalten, beispielsweise Polyolefine, Polyester oder Ionomere. Der Anteil der anderen Polymere beträgt vorzugsweise nicht mehr als 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der betreffenden Polyamidschicht.
- 25 Die Polyolefinschichten bestehen allgemein aus Polyethylen, Polypropylen oder aus Copolymeren mit Einheiten aus Polyethylen, Polypropylen und/oder α -Olefinen mit 4 bis 8 C-Atomen. Geeignet sind insbesondere C_2/C_3 - und C_3/C_4 -Copolymere, $C_2/C_3/C_4$ -Terpolymere und Mischungen daraus.
- 30 Zu berücksichtigen ist, daß Polyamidschichten eine hohe Sauerstoffbarriere zeigen, jedoch nur eine relativ geringe Wasserdampfbarriere. Bei Polyolefinschichten verhält es sich genau umgekehrt. Wenn eine besonders Barriere-

wirkung erzielt werden soll, ist daher zweckmäßig, gleichzeitig mindestens eine Polyamid- und mindestens eine Polyolefinschicht vorzusehen. Zwischen den Barrierschichten befinden sich zweckmäßig noch relativ dünne (0,5 bis 5 µm nach dem Verstrecken) Haftsichten. Sie bestehen aus oder enthalten einen

5 Haftsvermittler. Geeignete Haftsvermittler sind insbesondere Pflropfpolymerc oder Copolymerc (wobei der Begriff „Copolymerc“ auch Polymerc mit mehr als 2 verschiedenen Monomereinheiten umfassen soll) mit Ethylen- und/oder Propylen-Einheiten und Einheiten aus wenigstens einem Comonomer aus der Gruppe bestehend aus (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäureester, Vinylacetat und

10 Maleinsäureanhydrid. Bevorzugte Comonomere sind insbesondere (C₁-C₆)Alkyl-(meth)acrylate, wie Butylacrylat. Auch gummi-modifiziertes Polyethylen ist geeignet. Der Anteil der Einheiten mit funktionellen Gruppen in den Pflropf- oder Copolymeren beträgt allgemein 3 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der haftungsvermittelnden Komponente. Die Begriffe „(Meth)acrylsäure“ und

15 „-(meth)acrylat“ stehen dabei für Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bzw. -acrylat und/oder -methacrylat.

Besonders bevorzugt sind Hüllen, die - vor dem Wenden - folgenden Aufbau haben („Stärke“ kann dabei auch „Stärkederivat“ meinen):

20

*außen**innen*

(Stärke + weiteres Polymer)/(Polyolefin + Haftsvermittler)/Polyamid

(Stärke + weit. Polym.)/Haftsicht/Polyolefin/Haftsicht/Polyamid

25

(Stärke+weit.Polym.)/Haftsich./Polyamid/Haftsich./Polyolefin/Haftsich./Polyamid

(Stärke+weit.Polym.)/Haftsich./EVOH/Haftsich./Polyolefin/Haftsich./Polyamid

(Stärke+weit.Polym.)/Polyamid/Haftsicht/Polyolefin/Haftsicht/Polyamid

(Stärke+weit.Polym.)/Polyamid/(Polyolefin+Haftsvermittler)/Polyamid

(Stärke+weit. Polym.)/EVOH/(Polyolefin + Haftsvermittler)/Polyamid

30

Eine Haftsicht kann dementsprechend auch zwischen der Stärke oder Stärkederivate enthaltenden Schicht und einer weiteren Schichten der mehrschichtigen

Hülle angeordnet sein. Ob eine solche Zwischenschicht zweckmäßig ist, hängt dabei ebenso von Art und Anteil der weiteren Polymere in der stärke- oder stärke-derivathaltigen Schicht ab wie auch von der Art der angrenzenden Schicht. Einzelne Haftsichten können auch wegfallen, wenn die darin enthaltenen haftvermittelnden Komponenten mit den Komponenten einer angrenzenden Schicht vermischt sind. So hat es sich als günstig erwiesen, Haftvermittler in die Polyolefinschicht einzuarbeiten, gegebenenfalls auch in eine Polyamidschicht. Das ergibt insgesamt einen einfacheren Aufbau mit einer geringeren Anzahl an Schichten.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle kann mit einem Flächenverhältnis von 1:2 bis 1:10 verstreckt sein, was vorzugsweise durch Blasverformen erreicht wird. Das gilt für die ein- wie auch für die mehrschichtige Ausführungsform. Die Dicke der verstreckten Folie (ohne die Beschichtung) beträgt allgemein 30 bis 120 μm , bevorzugt 40 bis 90 μm . Vorzugsweise ist die Folie jedoch unverstreckt.

Das Gewichtsverhältnis von thermoplastischer Stärke und/oder thermoplastischem Stärkederivat zu dem mindestens einen anderen, durch Polykondensation oder Polyaddition erhältlichen Polymer beträgt zweckmäßig etwa 90 : 10 bis 10 : 90, bevorzugt 20 : 80 bis 80 : 20, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 40 : 60.

Das thermoplastische Stärkederivat ist vorzugsweise ein Stärkeester, wie er in der DE-A 195 15 477 ausführlich beschrieben ist. Die Säurekomponente in dem Ester ist allgemein eine ($\text{C}_2\text{-C}_{10}$)Alkansäure, die vorzugsweise nicht oder nur wenig verzweigt ist. Ein besonders bevorzugtes und kostengünstiges Stärkealkanoat ist Stärkeacetat, insbesondere solches mit einem Substitutionsgrad von weniger als 3, speziell von 1,5 bis 2,4. Anders als die Stärke selbst sind Stärkeester, wie das Stärkeacetat, bereits als solche thermoplastisch und müssen nicht erst plastifiziert werden. Stärkeester mit einer längeren Alkylkette, beispielsweise Stärkehexanoate, -octanoate oder -decanoate, bewirken eine Veränderung der Geschmeidigkeit und Zähigkeit wie auch der Permeation der Nahrungsmittel-

hüllen. Durch Kombinieren verschiedener Stärkeester lassen sich Hüllen mit ganz speziellen Eigenschaften herstellen. Auch thermoplastische Stärkederivate, die kationische quarternäre Seitengruppen mit hydrophoben (C_2 - C_{18}) Alkylgruppen, vorzugsweise (C_2 - C_{12}) Alkylgruppen, aufweisen, sind geeignet.

5 Um die Eigenschaften der Hülle noch weiter zu modifizieren, können auch noch Fasern oder Füllstoffe in der Stärke oder Stärkederivate enthaltenden Schicht eingearbeitet werden.

10 Es hat sich gezeigt, daß Nahrungsmittelhüllen, die allein aus thermoplastischer Stärke und/oder thermoplastischen Stärkederivaten bestehen, noch nicht das gewünschte Maß an Dehnbarkeit, Festigkeit, Zähigkeit, Geschmeidigkeit, vor allem aber an Stabilität gegenüber heißem oder kochendem Wasser aufweisen. Erreicht werden diese Eigenschaften erst, wenn die thermoplastische Stärke bzw. das Stärkederivat mit anderen, durch Polykondensation oder Polyaddition
15 erhältlichen Polymeren abgemischt ist.

Das durch Polykondensation erhältliche Polymer ist vorzugsweise ein Homo- oder Copolymer mit Hydroxycarbonsäure-Einheiten. Besonders bevorzugt ist es ein Polylactid, Poly(3-hydroxy-propionsäure), Poly(3-hydroxy-buttersäure), Poly(4-hydroxy-buttersäure), Polycaprolacton, Polyether-urethane und Polyester-
20 ether-urethane, Polyalkylencarbonate der Formel $-[CHR^1-CHR^2-O-CO-O-]_n$, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen (C_1 - C_4) Alkylrest stehen und n eine ganze Zahl von 10 bis 5.000 ist. Besonders geeignete Polyalkylencarbonate sind Polyethylencarbonat ($R^1 = R^2 = H$) und
25 Polypropylencarbonat sowie Gemische davon. Die Polyalkylencarbonate sind beispielsweise in der WO 96/35746 beschrieben. Ein bevorzugtes Polymer, das durch Polyaddition erhältlich ist, stellt Polyvinylacetat dar. Die Polykondensations- oder Polyadditionsprodukte lassen sich nach bekannten Verfahren synthetisch herstellen. Sie sind üblicherweise nicht oder nur sehr gering
30 vernetzt. Ihr mittleres Molekulargewicht M_w beträgt allgemein 20.000 bis 2.000.000, bevorzugt 100.000 bis 1.000.000. Es wird angenommen, daß die

Polykondensate eine Art von Matrix bilden, in der sich die thermoplastische und damit destrukturierte Stärke bzw. das Stärkederivat gleichmäßig verteilt.

5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das weitere Polymer ein thermoplastisches Polyesterurethan, wie es in der DE-A 198 22 979 beschrieben ist. Das thermoplastische Polyesterurethan besteht allgemein aus harten Polyurethan- und weichen Polyester-Segmenten, wobei die Segmente in alternierender Folge angeordnet sind. Als "weich" werden dabei Segmente mit einer Glas-Übergangstemperatur (T_g) von $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder darunter bezeichnet, als
10 "hart" dagegen solche mit einer T_g von $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder darüber. Das Polyesterurethan kann aliphatischer oder aromatischer Natur sein. Der Anteil der Polyurethansegmente in dem thermoplastischen Polyesterurethan beträgt dabei 10 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyesterurethans. Sie bestehen allgemein aus Diisocyanat- und Diol-Einheiten. Die Diisocyanat-Einheiten können dabei aliphatisch, cyclo-
15 aliphatisch oder aromatisch sein. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Butan-1,4-diisocyanat und Hexan-1,6-diisocyanat. Isophoron-diisocyanat (= 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan-isocyanat) repräsentiert ein cycloaliphatisches Diisocyanat. Toluol-2,4- und -2,6-diisocyanat, Diphenylmethan-
20 2,2'-, -2,4'-, -2,6'- und -4,4'-diisocyanat sowie Naphthalin-1,5-diisocyanat sind bevorzugte aromatische Diisocyanate.

Die Polyestersegmente haben in der Regel eine mittlere Molmasse M_w von 500 bis 10.000 g/mol, bevorzugt 1.000 bis 4.000 g/mol. Sie bestehen bevorzugt aus
25 Einheiten von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und Einheiten von zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren. Sie lassen sich aus den genannten Ausgangsstoffen durch Kondensationspolymerisation in Gegenwart von Katalysatoren, wie Titanbutylat (= Orthotitansäure-tetrabutylester) herstellen. Gewöhnlich bestehen die Polyestersegmente jedoch aus Diol- und Dicarbonsäure-Einheiten. In die
30 Kondensationsreaktion können anstelle der freien Säuren naturgemäß auch entsprechende Säurederivate, wie Carbonylhalogenide (insbesondere Carbonylchloride), Carbonsäureanhydride oder Carbonsäure-(C_1 - C_4)alkylester eingesetzt

werden. Die Diole oder Polyole haben allgemein ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Grundgerüst. Bevorzugte Diole zur Herstellung der Estersegmente sind Ethan-1,2-diol (= Ethylenglykol), Propan-1,2- und -1,3-diol, 2,2-Dimethyl-propan-1,3-diol (= Neopentylglykol), Butan-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, 5 Hexan-1,6-diol und Cyclohexandiyl-bismethanol (insbesondere Cyclohexan-1,4-diyl-bismethanol). Es können auch Gemische von mehreren verschiedenen Diolen oder Polyolen eingesetzt werden. Die Di- oder Polycarbonsäuren haben bevorzugt ebenfalls ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Grundgerüst, wobei aliphatische Dicarbonsäuren (wie Bernsteinsäure oder Adipinsäure) 10 bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Adipinsäure. Eine Dicarbonsäure mit einem cycloaliphatischen Grundgerüst ist beispielsweise Cyclohexandicarbonsäure (insbesondere Cyclohexan-1,4-dicarbonsäure). Die Polyestersegmente können auch aus Einheiten von Hydroxycarbonsäuren oder deren Derivaten aufgebaut sein, beispielsweise aus 3-Hydroxy-propionsäure, 3-Hydroxy-buttersäure, 4-Hydroxy-buttersäure, 5-Hydroxy-pentansäure oder ϵ -Caprolacton. 15 Besonders geeignet sind Polyesterurethane, die bei einer Temperatur von 190 °C und einer Belastung von 21,6 kg einen Volumenschmelzindex MVI (bestimmt gemäß ISO 01133) im Bereich von etwa 5 bis 15 cm³/10 min aufweisen.

20 Die Stärke oder Stärkederivate enthaltende Schicht kann zusätzlich noch weitere nieder- oder hochmolekulare Bestandteile enthalten, die insbesondere als Weichmacher oder Gleitmittel dienen oder die Verträglichkeit der Komponenten miteinander verbessern. Durch die weiteren Bestandteile kann die Homogenität oder Fließfähigkeit des extrudierbaren thermoplastischen Gemisches 25 gegebenenfalls noch weiter verbessert werden. Als Weichmacher eignen sich besonders Glycerin, Diglycerin, Sorbit, Polyethylenglykol (PEG), Citronensäuretriethylester, Acetyl-citronensäuretriethylester, Glycerintriacetat, Phthalsäureester (speziell Dimethylphthalat, Diethylphthalat und Dibutylphthalat) sowie Sorbit-mono- oder -diester. Der Anteil an Weichmacher(n) beträgt bis zu 30 Gew.-%, bevorzugt bis zu 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht. Gleitmittel, die die Homogenität des thermoplastischen Gemisches verbessern, sind insbesondere pflanzliche Fette oder Öle, synthetische Triglyce-

ride, Lecithine, ethoxylierte Fettalkohole oder Wachse. Der Anteil der Gleitmittel beträgt bis zu 12 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Schicht.

- 5 Für Hüllen mit einer besonders hohen Stabilität gegenüber heißem oder kochendem Wasser hat es sich als günstig erwiesen, dem thermoplastischen Gemisch noch Vernetzungsmittel hinzuzufügen. Geeignete Vernetzungsmittel sind beispielsweise Dicarbonsäuren, Di- oder Triisocyanate (besonders Hexa-
- 10 methylen-diisocyanat), Dialdehyde (besonders Glyoxal), Diepoxide, Diimine oder Silane bzw. Siloxane mit Vinylgruppe(n), beispielsweise Vinyl-trimethyl-silan. Der Vernetzer wird vorzugsweise erst dann zugesetzt, wenn die übrigen Komponenten des Gemisches bereits aufgeschmolzen sind. Der Anteil an Vernetzer(n) beträgt bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des
- 15 thermoplastischen Gemisches.

- Die Herstellung von thermoplastisch verarbeitbarer Stärke ist bekannt und in den WO 90/05161 und 90/10019 beschrieben. Bei der Plastifizierung wird die Helixstruktur der nativen Stärke aufgehoben. Die Stärke liegt danach in amor-
- 20 phem Zustand vor. Die Plastifizierung erfolgt allgemein durch Erhitzen und Zuführen mechanischer Energie, beispielsweise durch längere thermische Behandlung in einem Knetter oder einem Ein- bzw. Zweischneckenextruder. Damit die Stärke unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur schmilzt, sind Zusätze notwendig, wie Wasser, 1,3-Butandiol, Glycerin, Diglycerin, N,N-Dimethyl-harn-
- 25 stoff, Sorbit oder Citrat. Beim Plastifizieren mit Wasser werden etwa 20 bis 25 Gew.-% Wasser, vorzugsweise etwa 17 Gew.-% Wasser hinzugefügt, jeweils bezogen auf das Gewicht der nativen Stärke. Dabei wird eine Temperatur von etwa 100 bis 190 °C eingehalten. Beim Plastifizieren mit Glycerin haben sich ein Anteil von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 16 Gew.-%, wiederum jeweils
- 30 bezogen auf das Gewicht der nativen Stärke, und eine Temperatur von 150 bis 210 °C als günstig erwiesen. Durch diese Behandlung wird der Anteil der kristallinen Stärke auf 5 Gew.-% oder noch darunter gesenkt.

Das thermoplastische Gemisch läßt sich in üblichen Apparaturen, beispielsweise in einem Zweisneckenknetter, aus den genannten Komponenten herstellen. Zur Bildung einer homogenen, thermoplastischen Schmelze aus dem Gemisch hat sich eine Temperatur von 90 bis 200 °C, bevorzugt von 120 bis 180 °C, als
5 günstig erwiesen. Die Schmelze kann extrudiert, nach dem Abkühlen zerkleinert und als Granulat oder in ähnlicher Form zwischengelagert, ebenso gut auch direkt zu einer Nahrungsmittelhülle verarbeitet werden. Der aus der beschriebenen Schmelze hergestellte Schlauch wird dann im Blasformverfahren mit Luft aufgeblasen und dabei längs und quer verstreckt in einem Flächenverhältnis von
10 1:2 bis 1:10, bevorzugt 1:3 bis 1:5. Erst durch die Verstreckung erhalten die Schläuche die optimale Festigkeit, Dehnung, Kaliberhaltung und Schrumpf. Wie stark ausgeprägt jede dieser Eigenschaften ist, hängt primär von der Zusammensetzung des thermoplastischen Gemisches ab. So lassen sich die Nahrungsmittelhüllen durch gezielte Auswahl der Komponenten des thermo-
15 plastischen Gemisches, der Verstreckungsbedingungen und der Art der Nachbehandlung den unterschiedlichsten Anforderungen anpassen. Gegebenenfalls können die blasverformten Hüllen auch noch teilweise thermofixiert werden.

Mehrschichtige schlauchförmige Hüllen lassen sich durch Coextrusion mit Hilfe
20 geeigneter Ringdüsen oder nach anderen, dem Fachmann allgemein bekannten Verfahren herstellen.

In einem weiteren Verfahrensschritt werden die Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoffe auf die schlauchförmige Hülle aufgebracht. Dazu stehen
25 wiederum eine Reihe von Verfahren zur Verfügung, beispielsweise Besprühen, Bedrucken, Walzenantrag, Beflocken, Kalandrieren oder Lackieren. Es können auch mehrere der Verfahren kombiniert werden. Dabei hat es sich als besonders zweckmäßig erwiesen, die mehrschichtige schlauchförmige Hülle zunächst so herzustellen, daß die mit der thermoplastischen Stärke oder dem thermo-
30 plastischen Stärkederivat hergestellte Schicht außen liegt. Dann wird der Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoff auf diese Schicht aufgebracht. Anschließend wird die Hülle dann gewendet, so daß die ursprünglich außenliegende Schicht

nun die Innenschicht bildet. Auch auf die einschichtige Hülle kann der Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff in praktisch gleicher Weise aufgebracht werden. Verfahren und Vorrichtungen zum Wenden von Wursthüllen sind dem Fachmann allgemein bekannt. Diese Vorgehensweise ist besonders günstig, weil das
5 Aufbringen von Zusatzstoffen auf die Außenseite verfahrenstechnisch wesentlich einfacher und kostengünstiger ist. Die gewendete Hülle dann in ebenfalls bekannter Weise abschnittsweise gerafft werden. Die erfindungsgemäße Hülle hat den überraschenden Vorteil, daß die Beschichtung auf der Stärke oder Stärkederivat enthaltenden Schicht wesentlich besser ist als auf einer Schicht
10 aus anderem Material, wie einer Polyamid oder Polyolefinschicht. Erst dadurch ist es möglich, die Hülle zu wenden ohne dabei die Beschichtung zu beeinträchtigen.

Der Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff ist beispielsweise ein Gewürz oder
15 eine Gewürzmischung (z.B. Pfeffer in ganzen Körnern oder gemahlen), ein Gewürzextrakt, Flüssig- oder Trockenrauch, der auch modifiziert sein kann (beispielsweise durch Zusatz von alkalisch wirkenden Mitteln und/oder von viskositätssteigernden Mitteln oder durch Entzug von Teerbestandteilen), ein natürliches oder synthetisches Aroma, ein Geschmacksverstärker (z.B. Gluta-
20 min) oder ein anderer Lebensmittelzusatzstoff. Flüssigrauch beispielsweise zieht in die Stärke oder Stärkederivat enthaltende Schicht ein. Feste Stoffe sind dagegen in der Regel an der Oberfläche der Schicht gebunden, zweckmäßig mit Hilfe von Bindemitteln.

25 Dementsprechend ist in einer bevorzugten Ausführungsform der Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff kombiniert mit einem lebensmittelrechtlich zugelassenen Bindemittel, insbesondere einem Polysaccharid (wie Stärke), einer modifizierten Stärke (wie Carboxymethylstärke), Dextran, Pullulan, Traganthgummi, Xanthan-
30 gummi, Gummi arabicum, Alginat, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose, Chitin, Chitosan, einem Protein (wie Gluten), Pektin, Carrageenan, Guar oder Gelatine. Art und Anteil des

Bindemittels oder Bindemittelgemisches richten sich nach dem Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff und lassen sich in einfachen Vorversuchen optimieren. Das Bindemittel kann mit dem Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff vermischt sein. In manchen Fällen, beispielsweise wenn ganze Pfefferkörner oder grob gemahlener Pfeffer übertragen werden soll, ist es zweckmäßig, zunächst eine Schicht aus dem Bindemittel vorzusehen und darauf dann die Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoffe allein oder vermischt mit weiterem Bindemittel aufzubringen. Die Dicke der Bindemittelschicht richtet sich nach der Art der zu übertragenden Komponente.

Um einen gleichmäßigen Transfer der Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoffe beim Kochen oder Brühen des Nahrungsmittels zu erreichen, hat es sich zudem als besonders günstig erwiesen, dem Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff und/oder dem Bindemittel eine Komponente hinzuzufügen, die die Wasserlöslichkeit vermindert. Für diesen Zweck ist Schellack, speziell Blätterschellack, besonders geeignet.

Die erfindungsgemäße Nahrungsmittelhülle eignet sich besonders für die Herstellung von Koch- oder Brühwurst, aber auch für (Koch-)schinken, Pökelfleisch und sogar für Schmelzkäse. Das Nahrungsmittel wird durch die von der Hülle übertragenen Bestandteile in Aussehen, Geruch oder Geschmack modifiziert. Insbesondere kann die Hülle dem Lebensmittel Räucherfarbe und -aroma verleihen.

In den folgenden Beispielen sind Prozente als Gewichtsprozente zu verstehen, soweit nicht anders angegeben.

Beispiel 1

a) Herstellung thermoplastischer Stärke

100 kg Kartoffelstärke wurden unter vermindertem Druck auf einen Wassergehalt von weniger als 0,3 % im Vakuum getrocknet und mit 50 kg Glycerin (99%ig) in einem Knetter bei 160 bis 190 °C geschmolzen und gut durchmischt.

Zur Aufhebung der Helixstruktur der Stärke wurde die Schmelze für etwa 2 h bei 170 °C gehalten. Sie wurde dann extrudiert und granuliert. Beim anschließenden Lagern des Granulats blieb die Stärke im amorphen und damit thermoplastischen Zustand.

5

b) Herstellung einer nahtlosen, mehrschichtigen Nahrungsmittelhülle

75 kg des unter a) beschriebenen Granulats (50 kg Stärke + 25 kg Glycerin) wurden mit 50 kg Polycaprolacton, 3 kg Sonnenblumenöl und 3 kg Hexamethylen-diisocyanat gemischt. Die gleichmäßig miteinander vermischten Komponenten wurden in einem Extruder bei 150 °C geschmolzen.

10

In jeweils einem weiteren Einschncken-Extruder wurde a) ein Gemisch aus 70 % aliphatischem Polyamid (®Grilon F40) und 30 % teilaromatischem Polyamid mit Einheiten aus Hexamethyldiamin, Isophthalsäure und Terephthalsäure (PA 6I/6T; ®Grivory G21) und b) ein Gemisch aus 80 % LLDPE und 20 % Haftvermittler (Ethylen/Methacrylsäure-Copolymer) aufgeschmolzen.

15

Anschließend wurde die einzelnen Schmelzen in einer Coextrusions-Ringdüse zusammengeführt und coextrudiert. Der Durchmesser der Ringdüse war so gewählt, daß nach dem Blasverformen im Flächenverhältnis 1 : 8,5 ein Schlauch mit einem Durchmesser von 60 mm (= Kaliber 60) und einer Wanddicke von 80 µm erhalten wurde. In diesem Schlauch bildete die stärkehaltige Schicht die Außenschicht (Dicke: 20 µm), die polyolefinische Schicht die zentrale Schicht (Dicke: 25 µm) und die Polyamidschicht die Innenschicht (Dicke: 35 µm).

20

25

Auf der Außenseite der Hülle wurde dann mit einem Rakel ein Gemisch aus

30

79,8 %	Ethanol,
2,6 %	Schellack,
3,0 %	Polyvinylpyrrolidon,
8,0 %	eines alkalisch gestellten Flüssigrauchs von Zesti Smoke,
1,6 %	einer braunen Lebensmittelfarbe (Eurolake Brown HT),

1,0 %	Alginat ([®] Protanal XLRB von Protan AS, Norwegen) und
0,2 %	Citral

5 angetragen und getrocknet. Die Hülle wurde dann gewendet und abschnittsweise zu Raupen gerafft.

Auf einer automatischen Füll- und Portionieranlage wurde die Hülle dann mit Brühwurstbrät gefüllt. Beim anschließenden Brühen der Wurst wurde die Rauchfarbe gleichmäßig und fleckenfrei auf das Brät übertragen.

10

Beispiel 2

Es wurde ein Blend hergestellt aus 50 kg Stärkeacetat mit einem Substitutionsgrad von 2,2 und einer Molmasse von 580 g/mol, die mit 50 kg Polyethylencarbonat mit einem Molekulargewicht M_w von 500.000 vermischt und mit 15 kg Citronensäuretriethylester versetzt wurden. Diese Mischung wurde mit 8 kg thermoplastischer Stärke, 5 kg 1,2;5,6-Diepoxy-hexan (Hexamethylendi-
15 epoxid) und 5 kg ethoxyliertem Octadecanol (Stearylalkohol), durchschnittlich 12 Ethylenoxid-Einheiten, versetzt.

20 Dieses Gemisch wurde in einem Zweischnellenextruder bei 150 bis 190 °C geschmolzen, gut durchmischt und anschließend durch eine Ringdüse extrudiert, deren Abmessungen so gewählt waren, daß nach Blasverformung im Flächenverhältnis 1:8 ein nahtloser Schlauch von Kaliber 70 mit einer Wanddicke von 90 µm erhalten wurde.

25

Auf die Außenseite der Hülle wurde dann ein Gemisch aus

33,0 %	einer 4%igen wäßrigen NaOH-Lösung,
8,0 %	Schellack,
7,0 %	eines alkalisch gestellten Flüssigrauchs von Zesti Smoke,
30 50,0 %	Wasser,
1,0 %	Alginat,
1,0 %	Kieselerde,

1,0 %	einer braunen Lebensmittelfarbe (Eurolake Brown HT) und
0,1 %	Citral

- 5 mit Hilfe eines Rakels angetragen und getrocknet. Wie im Beispiel 1 beschrieben, wurde die Hülle dann gewendet, abschnittsweise gerafft und mit Brühwurstbrät gefüllt. Auch hier war die Rauchfarbe nach dem Brühen der Wurst gleichmäßig und fleckenfrei auf das Brät übertragen worden.

-.-.-

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtige, nahtlose, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, wobei die Hülle oder mindestens die innenliegenden Schicht der Hülle ein Gemisch aus a) thermoplastischer Stärke und/oder einem thermoplastischem Stärkederivat und b) mindestens einem weiteren Polymer umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß die Hülle innen mindestens einen übertragbaren Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoff trägt.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von thermoplastischer Stärke und/oder thermoplastischem Stärkederivat zu dem weiteren Polymer 90:10 bis 10:90, bevorzugt 20 : 80 bis 80 : 20, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 40 : 60, beträgt.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Stärkederivat ein Stärkeester, bevorzugt ein Stärkealkanoat, besonders bevorzugt Stärkeacetat, ist.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das weitere Polymer ein Homo- oder Copolymer mit Hydroxycarbonsäure-Einheiten, bevorzugt ein Polylactid, eine Poly(3-hydroxy-propionsäure), eine Poly(3-hydroxy-buttersäure), eine Poly(4-hydroxy-buttersäure), Polycaprolacton, ein Polyesterurethan, ein Polyetherurethan, ein Polyesteretherurethan oder ein Polyalkylencarbonat der Formel $-[\text{CHR}^1-\text{CHR}^2-\text{O}-\text{CO}-\text{O}]_n-$ ist, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom oder einen (C_1-C_4) Alkylrest stehen und n für eine ganze Zahl von 10 bis 5.000 steht.
5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mehrschichtig ist.

- 5 6. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die weiteren Schicht Barrierschichten sind, bevorzugt Schichten auf Basis von Polyamid, Polyolefin, Polyester, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC), Polystyrol oder von entsprechenden Copolymeren.
- 10 7. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Polyamid- und mindestens eine Polyolefinschicht aufweist.
- 15 8. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoff ein Gewürz oder eine Gewürzmischung, ein Gewürzextrakt, ein Flüssig- oder Trockenrauch, ein natürliches oder synthetisches Aroma und/oder ein Geschmacksverstärker ist.
- 20 9. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff mit einem lebensmittelrechtlich zugelassenen Bindemittel kombiniert ist.
- 25 10. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polysaccharid, einer modifizierten Stärke, Dextran, Pullulan, Traganthgummi, Xanthangummi, Gummi arabicum, Alginat, Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose, Chitin, Chitosan, einem Protein, Pektin, Carrageenan, Guar oder Gelatine ist.
- 30 11. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß dem Farb-, Aroma- oder Geschmacksstoff und/oder dem Bindemittel eine Komponente hinzugefügt ist, die die Wasserlöslichkeit vermindert.

12. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente, die die Wasserlöslichkeit vermindert, Schellack ist.
- 5 13. Verfahren zur Herstellung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 mit den Schritten
- 10 1) Zurverfügungstellen einer einschichtigen Hülle, die ein Gemisch aus a) thermoplastischer Stärke und/oder einem thermoplastischem Stärkederivat und b) mindestens einem weiteren Polymer enthält, oder einer mehrschichtigen Hülle mit einer außenliegenden Schicht, die ein solches Gemisch enthält,
- 2) Aufbringen eines Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoffs auf die Außenseite der Hülle und
- 15 3) Wenden der Hülle, so daß die Außenseite nach innen gelangt.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Farb-, Aroma- und/oder Geschmacksstoff durch Besprühen, Bedrucken, Walzenantrag, Beflocken, Kalandrieren und/oder Lackieren aufgebracht wird.
- 20 15. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 zur Umhüllung von Koch- oder Brühwurst, (Koch)schinken, Pökelfleisch oder Schmelzkäse.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10445

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A22C13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A22C C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 29 306 A (HOECHST AG) 14 January 1999 (1999-01-14) the whole document	1-4
X	WO 98 31731 A (CRYOVAC, INC.) 23 July 1998 (1998-07-23) cited in the application page 5, line 23 -page 7, line 10; claims 1-39	1
Y	DE 198 05 925 A (KALLE NALO GMBH) 19 August 1999 (1999-08-19) cited in the application column 4, line 11 - line 48; claims 1-12 -/--	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 December 2002

Date of mailing of the international search report

08/01/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/10445

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 198 22 979 A (KALLE NALO GMBH) 2 December 1999 (1999-12-02) cited in the application the whole document	1-15
Y	EP 0 986 957 A (CRYOVAC, INC.) 22 March 2000 (2000-03-22) cited in the application the whole document	1-15
Y	WO 97 36798 A (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 9 October 1997 (1997-10-09) page 12, line 1 - line 22 page 13, line 28 -page 14, line 14 page 17, line 3 -page 19, line 25; claims 1-19	1-15
A	DE 195 00 470 A (HUCKFELDT & THORLICHEN) 11 July 1996 (1996-07-11) claims 1-18	1
A	DE 197 04 737 A (KALLE NALO GMBH) 13 August 1998 (1998-08-13) page 2, line 56 -page 3, line 2; claims 1-17	1
A	EP 0 992 194 A (SUN PRODUCTS) 12 April 2000 (2000-04-12) cited in the application the whole document	1
A	EP 0 709 030 A (HOECHST AG) 1 May 1996 (1996-05-01) cited in the application claims 1-10	1
A	EP 0 400 484 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 5 December 1990 (1990-12-05) claims 1-20	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10445

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19729306	A	14-01-1999	DE 19729306 A1	14-01-1999
			WO 9902040 A1	21-01-1999
			EP 0994654 A1	26-04-2000
			HU 0003360 A2	28-02-2001
			JP 2002505342 T	19-02-2002
			PL 338033 A1	25-09-2000
WO 9831731	A	23-07-1998	AU 6031998 A	07-08-1998
			BR 9806970 A	21-03-2000
			CN 1250456 T	12-04-2000
			EP 0954545 A1	10-11-1999
			JP 2002514983 T	21-05-2002
			NZ 336722 A	23-02-2001
			US 2001008658 A1	19-07-2001
			WO 9831731 A1	23-07-1998
DE 19805925	A	19-08-1999	DE 19805925 A1	19-08-1999
			AU 2925399 A	30-08-1999
			WO 9940797 A1	19-08-1999
			EP 1054599 A1	29-11-2000
			HU 0100774 A2	28-06-2001
			PL 342393 A1	04-06-2001
DE 19822979	A	02-12-1999	DE 19822979 A1	02-12-1999
			AU 4144699 A	13-12-1999
			WO 9961524 A1	02-12-1999
			EP 1102814 A1	30-05-2001
			HU 0102392 A2	28-12-2001
			JP 2002516372 T	04-06-2002
			PL 344485 A1	05-11-2001
EP 986957	A	22-03-2000	EP 0986957 A1	22-03-2000
			JP 2000095285 A	04-04-2000
WO 9736798	A	09-10-1997	WO 9736798 A1	09-10-1997
			WO 9736799 A1	09-10-1997
DE 19500470	A	11-07-1996	DE 19500470 A1	11-07-1996
			AT 179574 T	15-05-1999
			CA 2209713 A1	18-07-1996
			DE 59505865 D1	10-06-1999
			WO 9621359 A1	18-07-1996
			EP 0802735 A1	29-10-1997
			US 5992345 A	30-11-1999
DE 19704737	A	13-08-1998	DE 19704737 A1	13-08-1998
			AU 5762598 A	26-08-1998
			BR 9714560 A	15-02-2000
			CZ 9902804 A3	17-11-1999
			WO 9834490 A1	13-08-1998
			EP 0959685 A1	01-12-1999
			HU 0001047 A2	28-08-2000
			PL 335061 A1	27-03-2000
EP 992194	A	12-04-2000	DE 19846305 A1	13-04-2000
			AU 5350899 A	13-04-2000
			CZ 9903546 A3	14-11-2001
			EP 0992194 A1	12-04-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/10445

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 992194	A		JP 2000116365 A	25-04-2000
			NO 994871 A	10-04-2000
			PL 335900 A1	10-04-2000
			US 6200613 B1	13-03-2001
			ZA 9906366 A	13-04-2000
EP 709030	A	01-05-1996	DE 4438961 A1	02-05-1996
			AT 183617 T	15-09-1999
			DE 59506682 D1	30-09-1999
			DK 709030 T3	31-01-2000
			EP 0709030 A1	01-05-1996
			ES 2137433 T3	16-12-1999
			JP 8228666 A	10-09-1996
			US 5928737 A	27-07-1999
EP 400484	A	05-12-1990	JP 2308760 A	21-12-1990
			JP 2308761 A	21-12-1990
			JP 2312555 A	27-12-1990
			JP 2714690 B2	16-02-1998
			JP 2714701 B2	16-02-1998
			JP 3180147 A	06-08-1991
			CA 2017402 A1	23-11-1990
			CA 2244798 A1	23-11-1990
			DE 69006260 D1	10-03-1994
			DE 69006260 T2	07-07-1994
			DK 400484 T3	28-02-1994
			EP 0400484 A1	05-12-1990
			KR 9706117 B1	24-04-1997
			US 5089307 A	18-02-1992
			US 5620757 A	15-04-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10445

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A22C13/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A22C C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 29 306 A (HOECHST AG) 14. Januar 1999 (1999-01-14) das ganze Dokument	1-4
X	WO 98 31731 A (CRYOVAC, INC.) 23. Juli 1998 (1998-07-23) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 23 -Seite 7, Zeile 10; Ansprüche 1-39	1
Y	DE 198 05 925 A (KALLE NALO GMBH) 19. August 1999 (1999-08-19) in der Anmeldung erwähnt Spalte 4, Zeile 11 - Zeile 48; Ansprüche 1-12	1-15
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Δ Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Dezember 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/01/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10445

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 198 22 979 A (KALLE NALO GMBH) 2. Dezember 1999 (1999-12-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
Y	EP 0 986 957 A (CRYOVAC, INC.) 22. März 2000 (2000-03-22) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-15
Y	WO 97 36798 A (W.R. GRACE & CO.-CONN.) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) Seite 12, Zeile 1 - Zeile 22 Seite 13, Zeile 28 -Seite 14, Zeile 14 Seite 17, Zeile 3 -Seite 19, Zeile 25; Ansprüche 1-19	1-15
A	DE 195 00 470 A (HUCKFELDT & THORLICHEN) 11. Juli 1996 (1996-07-11) Ansprüche 1-18	1
A	DE 197 04 737 A (KALLE NALO GMBH) 13. August 1998 (1998-08-13) Seite 2, Zeile 56 -Seite 3, Zeile 2; Ansprüche 1-17	1
A	EP 0 992 194 A (SUN PRODUCTS) 12. April 2000 (2000-04-12) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	EP 0 709 030 A (HOECHST AG) 1. Mai 1996 (1996-05-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-10	1
A	EP 0 400 484 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 5. Dezember 1990 (1990-12-05) Ansprüche 1-20	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 02/10445

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19729306 A	14-01-1999	DE 19729306 A1	14-01-1999
		WO 9902040 A1	21-01-1999
		EP 0994654 A1	26-04-2000
		HU 0003360 A2	28-02-2001
		JP 2002505342 T	19-02-2002
		PL 338033 A1	25-09-2000
WO 9831731 A	23-07-1998	AU 6031998 A	07-08-1998
		BR 9806970 A	21-03-2000
		CN 1250456 T	12-04-2000
		EP 0954545 A1	10-11-1999
		JP 2002514983 T	21-05-2002
		NZ 336722 A	23-02-2001
		US 2001008658 A1	19-07-2001
		WO 9831731 A1	23-07-1998
DE 19805925 A	19-08-1999	DE 19805925 A1	19-08-1999
		AU 2925399 A	30-08-1999
		WO 9940797 A1	19-08-1999
		EP 1054599 A1	29-11-2000
		HU 0100774 A2	28-06-2001
		PL 342393 A1	04-06-2001
DE 19822979 A	02-12-1999	DE 19822979 A1	02-12-1999
		AU 4144699 A	13-12-1999
		WO 9961524 A1	02-12-1999
		EP 1102814 A1	30-05-2001
		HU 0102392 A2	28-12-2001
		JP 2002516372 T	04-06-2002
		PL 344485 A1	05-11-2001
EP 986957 A	22-03-2000	EP 0986957 A1	22-03-2000
		JP 2000095285 A	04-04-2000
WO 9736798 A	09-10-1997	WO 9736798 A1	09-10-1997
		WO 9736799 A1	09-10-1997
DE 19500470 A	11-07-1996	DE 19500470 A1	11-07-1996
		AT 179574 T	15-05-1999
		CA 2209713 A1	18-07-1996
		DE 59505865 D1	10-06-1999
		WO 9621359 A1	18-07-1996
		EP 0802735 A1	29-10-1997
		US 5992345 A	30-11-1999
DE 19704737 A	13-08-1998	DE 19704737 A1	13-08-1998
		AU 5762598 A	26-08-1998
		BR 9714560 A	15-02-2000
		CZ 9902804 A3	17-11-1999
		WO 9834490 A1	13-08-1998
		EP 0959685 A1	01-12-1999
		HU 0001047 A2	28-08-2000
		PL 335061 A1	27-03-2000
EP 992194 A	12-04-2000	DE 19846305 A1	13-04-2000
		AU 5350899 A	13-04-2000
		CZ 9903546 A3	14-11-2001
		EP 0992194 A1	12-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/10445

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 992194 A		JP 2000116365 A	25-04-2000
		NO 994871 A	10-04-2000
		PL 335900 A1	10-04-2000
		US 6200613 B1	13-03-2001
		ZA 9906366 A	13-04-2000
EP 709030 A	01-05-1996	DE 4438961 A1	02-05-1996
		AT 183617 T	15-09-1999
		DE 59506682 D1	30-09-1999
		DK 709030 T3	31-01-2000
		EP 0709030 A1	01-05-1996
		ES 2137433 T3	16-12-1999
		JP 8228666 A	10-09-1996
		US 5928737 A	27-07-1999
EP 400484 A	05-12-1990	JP 2308760 A	21-12-1990
		JP 2308761 A	21-12-1990
		JP 2312555 A	27-12-1990
		JP 2714690 B2	16-02-1998
		JP 2714701 B2	16-02-1998
		JP 3180147 A	06-08-1991
		CA 2017402 A1	23-11-1990
		CA 2244798 A1	23-11-1990
		DE 69006260 D1	10-03-1994
		DE 69006260 T2	07-07-1994
		DK 400484 T3	28-02-1994
		EP 0400484 A1	05-12-1990
		KR 9706117 B1	24-04-1997
		US 5089307 A	18-02-1992
		US 5620757 A	15-04-1997

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.